

DOCKET NO.: 257542US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHROEDER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02186

INTERNATIONAL FILING DATE: March 4, 2003

FOR: CLEANING OF TRAY COLUMNS WHICH HAVE BEEN USED FOR RECTIFICATIVELY  
TREATING LIQUIDS COMPRISING (METH)ACRYLIC ACID AND/OR ESTERS THEREOF**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

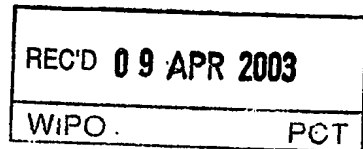
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:**COUNTRY**  
Germany**APPLICATION NO**  
102 11 273.8**DAY/MONTH/YEAR**  
13 March 2002Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02186. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 11 273.8

**Anmeldetag:** 13. März 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die  
zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure  
und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten  
verwendet worden waren

**IPC:** C 07 C, B 08 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Januar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebert

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifi-  
5 kativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester  
enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren, bei dem  
man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische  
Flüssigkeit fördert, dadurch gekennzeichnet, daß im Gegen-  
strom zur basischen Flüssigkeit ein Gas so durch die Boden-  
10 kolonne geführt wird, daß während der Reinigung der Unter-  
schied zwischen dem Druck in der Gasphase unmittelbar unter-  
halb des untersten Bodens der Bodenkolonne und dem Druck in  
der Gasphase unmittelbar oberhalb des obersten Bodens der  
Bodenkolonne, geteilt durch die Anzahl der in der Kolonne be-  
15 findlichen Böden wenigstens 0,5 mbar pro Boden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wäh-  
rend der Reinigung der Unterschied zwischen dem Druck in der  
Gasphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der  
20 Bodenkolonne und dem Druck in der Gasphase unmittelbar ober-  
halb des obersten Bodens der Bodenkolonne, geteilt durch die  
Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden, 1 bis 5 mbar  
beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wäh-  
rend der Reinigung der Unterschied zwischen dem Druck in der  
Gasphase unmittelbar unterhalb des untersten Bodens der  
Bodenkolonne und dem Druck in der Gasphase unmittelbar ober-  
halb des obersten Bodens der Bodenkolonne, geteilt durch die  
30 Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden, 2 bis 4 mbar  
beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als basische Flüssigkeit eine wäßrige Lösung  
35 von Natriumhydroxid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit  
durch die Bodenkolonne geführte Gas Luft ist.

40

Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren

5

#### Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert.

(Meth)acrylsäure steht in dieser Schrift als verkürzte Schreibweise für Acrylsäure oder Methacrylsäure. Sie und ihre Ester sind wertvolle Ausgangsverbindungen zur Herstellung von durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymerisaten, die beispielsweise als Klebstoffe Verwendung finden.

(Meth)acrylsäure selbst wird vornehmlich durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation der entsprechenden Alkene, Alkane bzw. der korrespondierenden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Aldehyde industriell hergestellt. Dabei wird jedoch keine reine (Meth)acrylsäure gebildet. Vielmehr entsteht ein Produktgasgemisch, aus welchem die (Meth)acrylsäure abgetrennt werden muß. Üblicherweise wird dazu die (Meth)acrylsäure in einem Lösungsmittel absorbiert und nachfolgend über verschiedene Rektifikationsstufen, gegebenenfalls unter Zusatz azeotroper Schleppmittel, vom Absorptionsmittel und darin neben (Meth)acrylsäure absorbiert enthaltenen Nebenkomponenten abgetrennt. Alternativ kann das Produktgasgemisch auch fraktionierend kondensiert und das dabei gewonnene (Meth)acrylsäure enthaltende Kondensat rektifikativ aufgearbeitet werden.

Ester der (Meth)acrylsäure werden großtechnisch in der Regel durch direkte Veresterung von (Meth)acrylsäure mit Alkoholen, z.B. Alkanolen, in Gegenwart von starken Säuren und gegebenenfalls eines Schleppmittels zur Entfernung des Veresterungswassers oder durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit geeigneten Alkoholen, z.B. Alkanolen, hergestellt. Die Abtrennung des Zielesters aus dem Produktgemisch erfolgt üblicherweise ebenfalls vorwiegend rektifikativ (vgl. z.B. EP-A 10 33 359, DE-A 19 746 688, DE-A 19 536 179 und Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 1, Seiten 301 - 302).

45

## 2

Als Rektifikationskolonnen werden sowohl im Fall der vorgenannten rektifikativen Abtrennung der (Meth)acrylsäure als auch ihrer Ester in der Regel Bodenkolonnen, d.h. Kolonnen, die als Einbauten Böden enthalten, verwendet.

5

Die Böden einer Bodenkolonne sind sowohl für den in der Bodenkolonne aufsteigenden Dampf als auch für die in der Bodenkolonne rücklaufende Flüssigphase durchlässig gestaltet. Zwischen aufsteigendem Dampf und rücklaufender Flüssigphase findet ins-

- 10 besondere auf den Böden infolge des gestörten Gleichgewichts ein Wärme- und Stoffaustausch statt, der letztlich die in der Kolonne gewünschte Auftrennung bedingt.

Nachteilig an der rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure

- 15 und/oder ihrer Ester ist, daß es sich bei der Rektifikation einerseits um ein thermisches Trennverfahren und bei den (Meth)acrylverbindungen andererseits um Verbindungen mit hohem Siedepunkt und gleichzeitig ausgeprägter Neigung zu radikalischer Polymerisation, insbesondere unter der Einwirkung von Wärme, handelt. Typische Rektifikationstemperaturen liegen in der Regel  
20 oberhalb von 100°C. Dies gilt auch für Rektifikationen unter vermindertem Druck.

Somit sind die (Meth)acrylverbindungen bei Rektifikationen Temperaturbelastungen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte  
25 Polymerisation auslösen können. Die Bildung von unerwünschtem Polymerisatbelag, der im Extremfall die Bodenkolonne zu verstopfen und undurchlässig zu machen vermag, ist in der Regel die Folge.

- Zwar versucht man in der Praxis die unerwünschte radikalische  
30 Polymerisation durch Zusatz geeigneter Polymerisationsinhibitoren zu verhindern, doch ist auch damit eine vollständige Eliminierung der Polymerisatbildung nicht erreichbar. D.h., nach mehreren Wochen Laufzeit muß die Bodenkolonne in der Regel von Polymerisat befreit, d.h. gereinigt werden.

35

Aus der DE-A 19 746 688, der DE-A 19 536 179 und der EP-A 10 33 359 ist ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren,  
40 bekannt, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert.

Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß die mit ihr erzielte Reinigungsgeschwindigkeit nicht voll zu befriedigen ver-

45 mag.

## 3

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein verbessertes Reinigungsverfahren zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die  
5 zur rektifikativen Reinigung von (Meth)acrylsäure und/oder deren  
Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren und bei  
dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische  
Flüssigkeit fördert, gefunden das dadurch gekennzeichnet ist, daß  
im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit ein Gas so durch die  
10 Bodenkolonne geführt wird, daß während der Reinigung der Unter-  
schied zwischen dem Druck in der Gasphase unmittelbar unterhalb  
des untersten Bodens der Bodenkolonne und dem Druck in der Gas-  
phase unmittelbar oberhalb des obersten Bodens der Bodenkolonne,  
geteilt durch die Anzahl der in der Kolonne befindlichen Böden,  
15 wenigstens 0,5, häufig 0,5 bis 6 mbar pro Boden beträgt.

Bevorzugt wird das Gas mit einer solchen Geschwindigkeit durch  
die Bodenkolonne geführt, daß der vorgenannte mittlere Druck-  
verlust zwischen zwei aufeinanderfolgenden Trennböden 1 bis  
20 5 mbar und besonders bevorzugt 2 bis 4 mbar beträgt.

Bei den in der Bodenkolonne befindlichen Trennböden kann es sich  
z.B. um Dual-Flow-Böden, um Siebböden, um Ventilböden, um Thor-  
mann-Böden, um Tunnelböden und/oder um Glockenböden handeln.

25 Bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Boden-  
kolonne zu führenden Gas kann es sich im wesentlichen um jedwedes  
Gas handeln. Bevorzugt werden Stickstoff, Luft, mit Stickstoff  
verdünnte Luft und/oder Wasserdampf verwendet.

30 Zur Förderung des Gases können Verdichter (Kompressoren) und/oder  
Vakuumpumpen verwendet werden.

Als basische Flüssigkeiten können für das erfindungsgemäße Ver-  
35 fahren alle diejenigen eingesetzt werden, die auch die  
DE-A 19 746 688, die DE-A 19 536 179 und die EP-A 10 33 359 emp-  
fehlen.

Das sind im besonderen wäßrige Alkali- und/oder Erdalkali-  
40 hydroxid- und/oder -oxidlösungen, vor allem die wäßrigen Lösungen  
von NaOH, KOH und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In der Regel weist dabei die wäßrige  
Lösung einen gelösten Salzgehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugs-  
weise von 0,5 bis 10 Gew.-% auf.

45 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird der  
vorgenannten basischen wäßrigen Alkalilösung im Verhältnis von  
> 0:1 bis 2:1 (Gewichtsverhältnis von Neutralsalz zu Hydroxid

und/oder Oxid) ein im wesentlichen ph-neutrales (bezogen auf seine wäßrige Lösung) Alkali- und/oder Erdalkalisalz zugesetzt. Hierfür eignen sich besonders die den hydroxidischen/oxidischen Verbindungen entsprechenden Sulfate, Acetate, Oxalate, Carbonate, 5 Hydrogensulfate, Hydrogencarbonate und/oder andere Salze. Durch einen solchen Zusatz läßt sich das Lösungsverhalten der basischen Lösung für das erfindungsgemäße Verfahren weiter verbessern.

Anstelle basischer wäßriger Lösungen können erfindungsgemäß aber 10 auch basisch reagierende polare organische Lösungsmittel wie Amine oder Amide, bevorzugt Acetamide, besonders bevorzugt Monoacetamid ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ) als basische Flüssigkeit eingesetzt werden. Weitere basische Flüssigkeiten die erfindungsgemäß eingesetzt werden können sind Monomethylacetamid ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)\text{H}$ ), Dimethylacetamid 15 ( $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ) sowie Dimethylformamid ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ).

Die Temperaturen, bei denen die erfindungsgemäße Spülung durchgeführt wird, werden im wesentlichen vom Siedepunkt der eingesetzten basischen Flüssigkeit bestimmt, da für alle genannten basischen Flüssigkeiten gilt, daß ihr Lösevermögen mit steigender 20 Temperatur zunimmt. Die optimale Einsatztemperatur für die wäßrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungen liegt bei  $> 80^\circ\text{C}$  bis ca.  $115^\circ\text{C}$  bei Normaldruck, vorzugsweise bei  $90^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$ . Für die beschriebenen Amide liegt die optimale Einsatztemperatur jeweils 10 bis  $1^\circ\text{C}$  unterhalb des Siedepunktes dieser Substanzen. Wird als im Gegenstrom durch die Bodenkolonnen geführtes Gas die Dampfphase der basischen Spülflüssigkeit selbst verwendet (z.B. Wasserdampf), liegt die Einsatztemperatur regelmäßig im Siedepunkt. 25

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in regelmäßigen Zeitabständen wie auch nach Feststellung einer bestimmten Polymerisatbildung durchgeführt werden.

35 Die in der erfindungsgemäß zu reinigenden Bodenkolonnen zuvor rektifikativ behandelten (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten können  $\geq 20$  Gew.-%, oder  $\geq 40$  Gew.-%, oder  $\geq 60$  Gew.-%, oder  $\geq 80$  Gew.-%, oder  $\geq 90$  Gew.-%, oder  $\geq 95$  Gew.-%, oder  $\geq 99$  Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder deren 40 Ester enthalten. Bei den Estern kann es sich dabei um die Ester mit Monohydroxy- und/oder Polyhydroxyalkoholen handeln.

Insbesondere umfassen die (Meth)acrylsäureester die Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkanolen ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis 45  $\text{C}_8$ -) und/oder Alkandiolen. Das sind vor allem Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacry-

## 5

lat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat, aber auch die Ester des Dimethylaminoethanols.

Zur möglichst weitgehenden Unterdrückung von Polymerisatbildung  
5 während der Rektifikation zugesetzte Polymerisationsinhibitoren sind z.B. Stabilisatoren wie Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß  
10 die Polymerisatbeseitigung einen geringeren Zeitaufwand erfordert. Im Endergebnis wird so eine kurze Unterbrechungsdauer des Rektifikationsverfahrens sowie eine vollständige Entfernung der Polymerisat-Niederschläge erreicht.

15 Vorab des erfindungsgemäßen Verfahrens und nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Bodenkolonie in fachmännischer Weise mit Wasser gespült. Dabei ist es wie beim erfindungsgemäßen Verfahren in gleicher Weise vorteilhaft im Gegenstrom zum Spülwasser ein Gas durch die Bodenkolonie zu fördern.

20 Abschließend wird die Bodenkolonie getrocknet und weiterbetrieben.

Polymerisatbelag weist sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel durch einen zunehmenden Druckverlust beim Betrieb der  
25 Bodenkolonie aus.

Damit Bodenkolonien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gut zu reinigen sind, sind sie in zweckmäßiger Weise mit einer Spülleitung ausgerüstet. Diese ermöglicht den Transport der basischen  
30 Spülflüssigkeit, die beispielsweise im Verdampfer der Kolonne erhitzt wird, zum Kopf der Kolonne. Üblicherweise wird die Spülflüssigkeit über die Rücklaufleitung der Rektifikationskolonne zugeführt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck, Überdruck oder bei reduziertem Druck durchgeführt werden.

Der Druck in der Gasphase "unmittelbar" unterhalb des untersten bzw. oberhalb des obersten Bodens der Bodenkolonie soll in dieser  
40 Schrift bedeuten, daß die Meßstelle nicht mehr als 15 cm unterhalb des untersten und wenigstens 25 cm oberhalb des obersten Bodens liegen soll. Die Druckmessung kann z.B. via offene Anbohrung erfolgen, bei der ein Meßumformer über einen Wandstutzen mit der Kolonne verbunden ist.



Die erfindungsgemäße Verfahrensweise kann selbstredend auch für Kolonnen angewendet werden, die andere Einbauten als Böden (z.B. Raschig Ringe, Pallringe oder Packungen) enthalten und in denen (Meth)acrylverbindungen haltige Flüssigkeiten rektifiziert wurden  
5 und/oder in denen aus (Meth)acrylmonomeren haltigen Dämpfen absorbiert wurde.

Es ist ferner auch dann anwendbar, wenn die entsprechende Kolonne im Verlauf einer Absorption von (Meth)acrylverbindungen aus der  
10 Gasphase mit Polymerisat verschmutzt worden war.

Insgesamt wird die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens darauf zurückgeführt, daß sich unter den gegebenen Randbedingungen in der in der Kolonne von oben nach unten geführten  
15 Spülflüssigkeit Flüssigkeitsstrudel ausbilden, vor allem auf den Kolonnenböden, die die beschleunigte Reinigung bewirken.

#### Beispiel

20 In einer Bodenkolonne (Material: ein Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 entsprechend der Norm EN 10020) mit 3,8 m Durchmesser und einer Länge von 32 m wurde aus der wie nachfolgend beschrieben zusammengesetzten Flüssigkeit (Zuflußmenge = 114 Tonnen/h) über die Zulaufleitung der Kolonne Acrylsäure rektifikativ  
25 abgetrennt.

Die Flüssigkeit enthielt:

	17 Gew.-%	Acrylsäure,
30	0,02 Gew.-%	Wasser,
	0,0015 Gew.-%	Acrolein,
	0,0015 Gew.-%	Acrylacrylat,
	0,01 Gew.-%	Furfural,
	0,027 Gew.-%	Essigsäure,
35	0,2 Gew.-%	Benzaldehyd,
	0,003 Gew.-%	Propionsäure,
	0,032 Gew.-%	Maleinsäureanhydrid,
	58 Gew.-%	Diphenyl,
	17,0 Gew.-%	Dimethylphthalat,
40	3 Gew.-%	Acryloylpropionsäure und
	0,02 Gew.-%	Phenothiazin.

Die Bodenkolonne enthielt 45 Dual-Flow-Böden (Material: ein Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 entsprechend der Norm  
45 EN 10020). 37 Böden befanden sich oberhalb der Zulaufstelle und 8 Böden befanden sich unterhalb der Zulaufstelle der die Acrylsäure enthaltenden Flüssigkeit. Die Dual-Flow-Böden oberhalb des

- Zulaufs wiesen Bohrlöcher des Durchmessers 25 mm und die Dual-Flow-Böden unterhalb des Zulaufs wiesen Bohrlöcher des Durchmessers 50 mm auf (jeweils innen gemessen). Die Acrylsäure haltige Flüssigkeit wurde in eine 99,6 gew.-%ige Acrylsäure, ein Gemisch aus den leichter als Acrylsäure siedenden Komponenten und ein Gemisch aus schwerer als Acrylsäure siedenden Komponenten, das weniger als 0,5 Gew.-% Acrylsäure enthielt, aufgetrennt. Der Abstand der Dual-Flow-Böden betrug über die gesamte Bodenkolonnie homogen 400 mm. Die Temperatur am Kopf der Kolonne betrug 80°C, der Druck am Kolonnenkopf betrug 105 mbar und das Rücklaufverhältnis (ml Rücklaufflüssigkeit zu ml Flüssigkeitsentnahme) betrug 1,3. Die Temperatur am Sumpf der Kolonne betrug 193°C und der Druck am Kolonnensumpf lag bei 230 mbar. Der Rücklauf der Kolonne wurde mit Phenothiazin so stabilisiert, daß die über Seitenabzug (auf Boden 35, von unten gerechnet) entnommene 99,6 gew.-%ige Acrylsäure 250 Gew.-ppm PTZ enthielt. Das PTZ wurde in solchermaßen abgetrennter Acrylsäure gelöst (1,5 gew.-%ige Lösung) zugesetzt.
- 20 Nach einer Laufzeit von 21 Tagen wurde die Rektifikationskolonne abgeschaltet, entleert und anschließend zwei Stunden mit Wasser der Temperatur 30°C gespült. Das Spülwasser wurde der Bodenkolonnie über deren obere Rücklaufleitung im freien Fall zugeführt und über selbige im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/l). Das gebrauchte Spülwasser wurde der Kolonne nach beendeter Spülung entnommen. Das darin enthaltene Diphyl/Dimethylphthalat-Gemisch konnte durch Wasserdampfdestillation rückgewonnen werden. Anschließend wurde die Bodenkolonnie inspiziert.
- 30 Im Bereich unterhalb des Seitenabzugs (insbesondere im Bereich von Boden 30 bis Boden 35) befanden sich ca. 250 kg Polymerisat. Das Polymerisat haftete sowohl auf den Böden (ca. 60 %) als auch an der Bodenunterseite (ca. 40 %).
- 35 Anschließend wurde mit einer 5 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge gespült. Die wäßrige Natronlauge wurde der Bodenkolonnie über die Zulaufleitung im freien Fall zugeführt und über selbige im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/h). Der Sumpfverdampfer der Bodenkolonnie war dabei eingeschaltet, um die Temperatur der Natronlauge auf 90 bis 95°C einzustellen.
- 40
- Nach einer Stunde wurde der Zulauf (im freien Fall) auf die obere Rücklaufleitung umgestellt und die Natronlauge über selbige weitere sechs Stunden im Kreis gepumpt (300 m<sup>3</sup>/h). Während der Gesamtdauer der Natronlaugespülung wurden unterhalb des ersten Bodens 600 m<sup>3</sup>/h Umgebungstemperatur aufweisende Luft in die Kolonne geführt. Der mittlere Gasphasen-Differenzdruck über alle Böden be-

trug 2 mbar/Boden. Nach beendeter Spülung wurde die gebrauchte Spüllauge der Bodenkolonnie entnommen. Das darin enthaltene Di-phyl/Dimethylphthalat-Gemisch konnte durch Wasserdampfdestillation rückgewonnen werden. Anschließend wurde die Bodenkolonnie inspiziert. Das Polymerisat war bis auf geringfügige Restmengen (<5 kg) abgelöst.

#### Vergleichsbeispiel

- 10 Es wurde wie im Beispiel verfahren. Nach der Wasserspülung wurde die Rektifikationskolonne inspiziert. Im Bereich unterhalb des Seitenabzugs befanden sich ca. 200 kg Polymerisat. Das Polymerisat haftete sowohl auf den Böden (ca. 50 %) als auch an der Bodenunterseite (ca. 50 %).
- 15 Anschließend wurde wie im Beispiel mit Natronlauge gespült, wobei jedoch auf eine Luftzufuhr verzichtet wurde. Der mittlere Gasphasen-Differenzdruck über alle Böden betrug  $\ll 0,5$  mbar/Boden. Nach beendeter Natronlaugenspülung wurde die Rektifikationskolonne inspiziert. Im Bereich unterhalb des Seitenabzugs befanden sich noch ca. 80 kg Polymerisat. Das Polymerisat befand sich sowohl auf den Böden (ca. 40 %) als auch an der Bodenunterseite (ca. 60 %).
- 25 Anschließend wurde die Natronlaugenspülung wie im Beispiel, d.h. mit Luftzufuhr, wiederholt. Der mittlere Gasphasendifferenzdruck über alle Böden betrug 2,2 mbar/Boden. Nach der zweiten Natronlaugenspülung wurde die Bodenkolonnie erneut inspiziert. Das Polymerisat war bis auf geringfügige Restmengen (<5 kg) abgelöst.
- 30 Die Druckmessung erfolgte sowohl im Beispiel als auch im Vergleichsbeispiel jeweils 10 cm unterhalb des untersten bzw. 30 cm oberhalb des obersten Bodens via offene Anbohrung (Abstand zur Oberkante der Anbohrung), wobei ein Meßumformer über einen Wandstutzen mit der Kolonne verbunden war.

Verfahren zur Reinigung von Bodenkolonnen, die zur rektifikativen Behandlung von (Meth)acrylsäure und/oder deren Ester enthaltenden Flüssigkeiten verwendet worden waren

5

#### Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Reinigung von für Zwecke der Rektifikation von (Meth)acrylverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten verwendeten Bodenkolonnen, bei dem man in der Bodenkolonne von oben nach unten eine basische Flüssigkeit fördert und im Gegenstrom zur basischen Flüssigkeit ein Gas durch die Kolonne geführt wird, wobei der mittlere Gasphasendifferenzdruck über alle Böden wenigstens 0,5 mbar/Boden beträgt.

15

20

25

30

35

40

45